

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113174

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

C07D307/94
C08F 20/26
G03F 7/033
G03F 7/039

(21)Application number : 2002-214989

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 24.07.2002

(72)Inventor : OKAGO YUJI
TAKAHASHI HIROKO
NAITO TAKETOSHI

(30)Priority

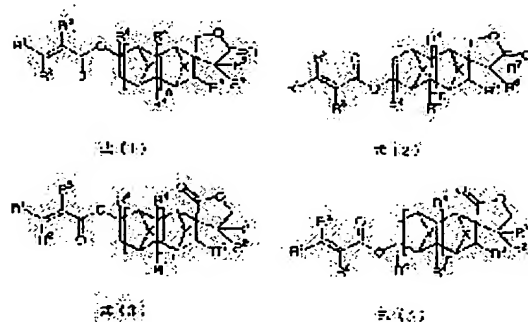
Priority number : 2001228844 Priority date : 30.07.2001 Priority country : JP

(54) POLYCYCLIC COMPOUND HAVING LACTONE STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a monomer which gives a polymer suitable as a base resin of a resist material for photolithography using excimer laser as a light source.

SOLUTION: A polycyclic compound having a structure expressed by one out of formulae (1) to (4) (wherein, R1 to R7 are each independently H or an alkyl; X is a (1-8C alkyl substituted) methylene or ethylene group, or O or S; and n is 0 or a positive integer).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

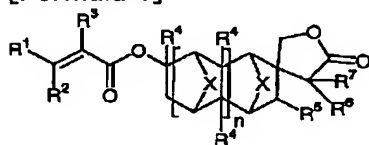
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

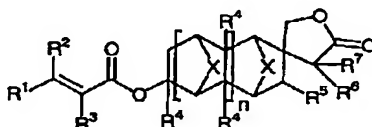
[Claim(s)]

[Claim 1] The following type (1) Polycyclic compound which has the lactone structure expressed with - (4).

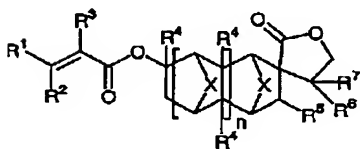
[Formula 1]



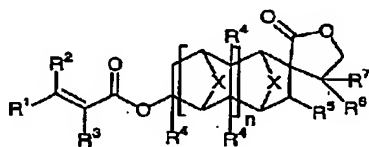
式 (1)



式 (2)



式 (3)



式 (4)

(R1-R7 show independently a hydrogen atom or an alkyl group among a formula, respectively.) X shows the methylene group which may be permuted by the carbon number 1 thru/or the alkyl group of 8 or ethylene, an oxygen atom, or a sulfur atom. n is 0 or a positive integer.

[Claim 2] The polycyclic compound which has the lactone structure according to claim 1 characterized by n being 0, 1, 2, or 3.

[Claim 3] The polycyclic compound which has the lactone structure according to claim 1 or 2 characterized by the carbon numbers of the alkyl group being 1-8 when either R1 thru/or R7 are alkyl groups.

[Claim 4] The polycyclic compound which has the lactone structure according to claim 1 to 3 characterized by X being a methylene group.

[Claim 5] The polycyclic compound which has the lactone structure according to claim 1 to 4 characterized by for R1 and R2 being hydrogen atoms, and R3 being a hydrogen atom or a methyl group.

[Claim 6] The polycyclic compound which has the lactone structure according to claim 1 to 5 characterized by for each of R1, R2 and R4 thru/or R7 being hydrogen atoms, for R3 being a hydrogen atom or a methyl group, and X being a methylene group.

[Claim 7] The polycyclic compound which has the lactone structure according to claim 1 to 5 characterized by for each of R1, R2 and R5 thru/or R7 being hydrogen atoms, for R3 being a hydrogen atom or a methyl group, for R4 being a methyl group or an ethyl group, and X being a methylene group.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new polycyclic compound which has an ethylene nature unsaturated bond and lactone structure. The polymerization object which is made to carry out copolymerization to the compound which is made to carry out the polymerization of the compound concerning this invention independently, or has other ethylene nature unsaturated bonds, and is obtained is suitable as base resin of the resist ingredient for VLSI manufacture.

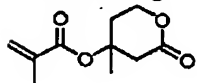
[0002]

[Description of the Prior Art] in recent years, high integration is progressing increasingly and, as for LSI, the further detailed-ization of a pattern rule is called for. Far-ultraviolet-rays lithography is expected as ultra-fine processing technology of the next generation which suits this demand. It is anxious for the implementation as a technique with the photolithography indispensable to micro-machining 0.3 micrometers or less which makes the light source KrF excimer laser light and ArF excimer laser light especially. As base resin of the resist ingredient which demonstrates high permeability, the high molecular compound which contains aliphatic series ring compounds, such as a derivative of polyacrylic acid or polymethacrylic acid and a norbornene-maleic-anhydride copolymer, in a principal chain is examined to excimer laser light, especially ArF excimer laser light with a wavelength of 193nm. Although various properties are required of base resin, etching resistance and substrate adhesion are also mentioned as an important property. It was going to satisfy these demands by conventionally carrying out copolymerization of two or more sorts of monomers from which a property differs. For example, carrying out copolymerization of the monomer which has polynuclear hydrocarbon radicals, such as adamantyl as a component which gives etching resistance, tricyclo DESHIRU, and NORUBONIRU, as a suspension radical, and the monomer which has polar groups which give substrate adhesion, such as a hydroxyl group as a component and a carboxyl group, as suspension radicals to JP,11-212265,A is indicated. However, it is difficult to carry out copolymerization of a hydrophobic large etching resistance grant monomer and a hydrophobic substrate adhesion grant monomer with an extremely large hydrophilic property to homogeneity extremely, and a homopolymer, the block copolymer which is not meant carry out a byproduction. If the polymer containing such a by-product is used as base resin of a resist ingredient, the swelling by osmosis of the disorderly developer to the uneven dissolution by film inner layer separation, the pattern collapse by peeling like the high hydrophobic section, and a high hydrophilic-property part etc. will happen, and the definition of a resist will become very low.

[0003] Using the hydrophobic section and the thing which has a polar group in the same intramolecular as a monomer of the raw material of base resin as what avoids such a problem accompanying carrying out copolymerization of a hydrophobic monomer and the hydrophilic monomer is examined. And many monomers which fill such a demand are proposed. For example, R.Dammel et.al., Journal of Photopolymer Science and The compound expressed with the following type (5) is proposed by Technology, Vol.12, and P433 (1999).

[0004]

[Formula 2]

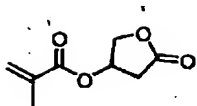


式 (5)

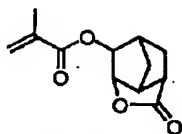
[0005] Moreover, the compound by which the compound expressed with the following type (6) is expressed with the following formula (7) to JP,2000-159758,A is proposed by JP,10-274852,A, respectively.

[0006]

[Formula 3]



式 (6)



式 (7)

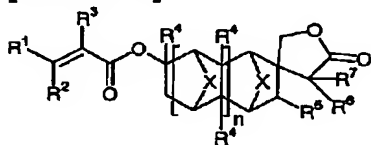
[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although each of these compounds gives the polymer excellent in etching resistance and substrate adhesion, the monomer which gives the polymer which was further excellent in etching resistance is called for. Therefore, this invention tends to offer such a monomer.

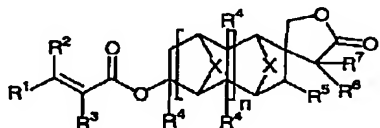
[0008]

[Means for Solving the Problem] The monomer concerning this invention is a polycyclic compound which has the lactone structure expressed with following type (1) - (4).

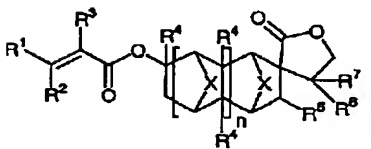
[Formula 4]



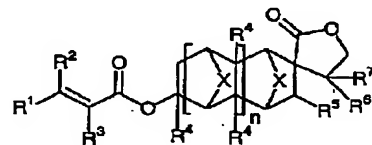
式 (1)



式 (2)



式 (3)



式 (4)

(R1-R7 show independently a hydrogen atom or an alkyl group among a formula, respectively.) X shows the methylene group which may be permuted by the carbon number 1 thru/or the alkyl group of 8 or ethylene, an oxygen atom, or a sulfur atom. n is 0 or a positive integer.

[0009]

[Embodiment of the Invention] (Polycyclic compound which has lactone structure) the case where either R1-R7 express an alkyl group in general formula (1) - (4) -- the carbon number -- usually -- 1 thru/or 20 -- desirable -- 1 thru/or 8 -- more -- desirable -- 1 thru/or 4 -- it is 1 thru/or 2 still more preferably. Alkyl groups may be the shape of a straight chain, and branched-chain and annular any. Instantiation of the some mentions a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, an isobutyl radical, a 2-ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, a methylcyclohexyl radical, etc. as the molecular weight of the compound expressed with general formula (1) - (4) here -- usually -- it is 400 or less especially preferably 500 or less preferably 600 or less. Among these, as for both R1 and R2, it is desirable that it is especially a hydrogen atom. As for R3, it is desirable that they are especially a hydrogen atom or a methyl group. As for R4, it is desirable that they are especially a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group. As for each of R5 thru/or R7, it is desirable that it is especially a hydrogen atom. Although n is 0 or a positive integer, if premised on industrial use, it will be desirable that it is 0, 1, 2, or 3, and it will be more desirable that it is 0 or 1. Moreover, when n is a positive integer, two or more R4 in general formula (1) - (4) will exist, but even if two or more R4 [these] is the same respectively, it may differ.

[0010] Depending for the etching resistance of the resin generally obtained from a certain monomer on the relation between the atomic numbers of the carbon which constitutes a monomer, oxygen, and hydrogen is known, and it is known that etching resistance is so good that each numeric value experientially computed by a following formula (8) and a following formula (9) is small.

[0011]

[Equation 1]

The number of P1= (sum of the number of the carbon atom which constitutes a molecule, and oxygen atoms) / carbon atoms -- (8)

The number of P2= (sum of the number of the carbon atom which constitutes a molecule, and hydrogen atoms) / carbon atoms -- (9)

[0012] The values of P1 are 1.1-1.4, and the values of P2 of the polycyclic compound which has the lactone structure of this invention are 2.1-2.4. For example, P1 and P2 of the compound expressed with an aforementioned formula (5) thru/or an aforementioned formula (7) and the compound [whose X is a methylene group] which is one of the typical things of the compounds concerning this invention, each of R1, R2 and R4

thru/or whose R7 is hydrogen atoms, whose R3 n is 0 and is a methyl group and are as follows.

[Table 1]

表 1

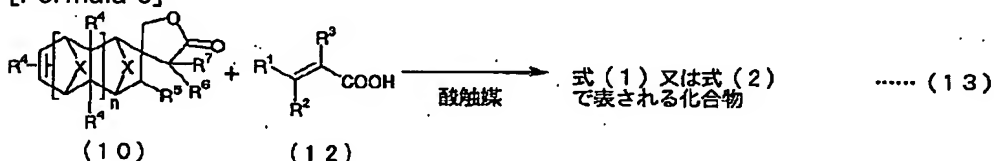
	P1	P2
本発明の化合物	1. 2 5	2. 3 8
式 (5) の化合物	1. 4 0	2. 4 0
式 (6) の化合物	1. 5 0	2. 2 5
式 (7) の化合物	1. 3 3	2. 1 7

As for the compound concerning this invention, each of P1 and P2 is small, and the resin which has the compound, the EQC, or the more excellent etching resistance of formula (5) - (7) is given.

(The manufacture approach of a polycyclic compound of having lactone structure) The compound expressed with formula (1) - (4) concerning this invention can be manufactured according to the following formula (13) or (14) by the approach well-known as an addition reaction of the carboxylic acids to the double bond of the compound expressed with a general formula (10) or (11).

[0013]

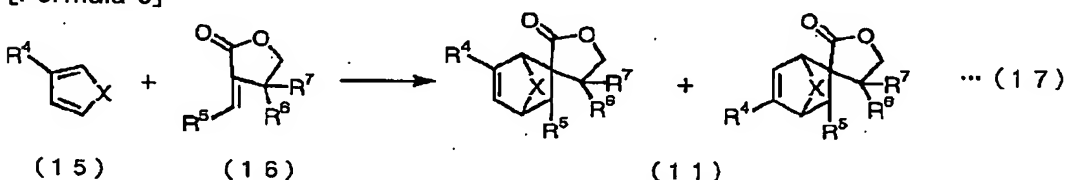
[Formula 5]



[0014] As an acid catalyst, they are the activated clay currently indicated by JP,3-10625,A, for example, the sulfuric acid currently indicated by JP,63-8355,A, A.Heidekumet.al., and Journal. of Catalysis, Vol.181, the ion exchange resin currently indicated by P.217 (1999), J-M.N.Mebah et.al., New Journal of What is necessary is just to use Chemistry, Vol.17, the polyphosphoric acid currently indicated by P.835 (1993). It is desirable to use a sulfuric acid especially. the compound by which a reaction is expressed with a general formula (10) or (11) -- receiving -- the carboxylic acid of a general formula (12) -- 1 thru/or 10 time mol -- using -- and the acid catalyst of a sulfuric acid etc. -- 0.05 thru/or 0.5-mol twice -- it is desirable to carry out by making it exist. Although a non-solvent can also perform a reaction, if it is a request, ether system solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as toluene, and dioxane, can also be used. It is desirable a room temperature thru/or to perform especially a reaction at 50 thru/or 150 degrees C 200 degrees C. After reaction termination can isolate and refine the specified substance with means in ordinary use, such as distillation, crystallization, and a chromatography, after neutralizing and removing an acid catalyst. Here, the compound (n= 0) expressed with the above-mentioned formula (11) can be manufactured according to the following formula (17) by making the methylene lactone expressed with the annular diene compound expressed with a general formula (15), and a general formula (16) add by the Diels-Alder reaction.

[0015]

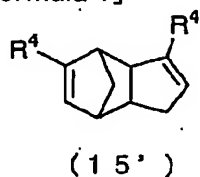
[Formula 6]



[0016] This reaction can mix the compound expressed with a formula (15), and the compound expressed with a formula (16) by the equimolar ratio, and below a room temperature can advance it easily by agitating. Moreover, when the annular diene compounds expressed with a general formula (15) are cyclopentadienes, it is possible to also make it react with the compound which is made to generate (15) in the system of reaction, and is expressed with a formula (16) as it is by the pyrolysis of the compound expressed with the following type (15'). In this case, it is necessary to specifically carry out reaction temperature under temperature conditions 150 degrees C or

more beyond the temperature that (15') can pyrolyze to (15).

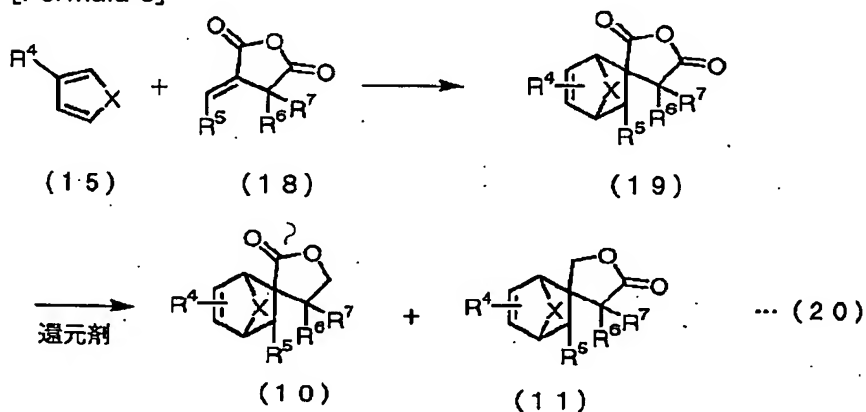
[Formula 7]



In the Diels-Alder reaction of the compound expressed with a formula (15), and the compound expressed with a formula (16), when a reaction advances violently or a raw material or a product is a solid-state, it is desirable to use halogenated hydrocarbon system solvents, such as oxygen containing solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as toluene, and the ether, or a methylene chloride, etc. When advance of a reaction is slow, a reaction can be promoted by heating or adding Lewis acid, such as a boron trifluoride of the amount of catalysts. After the proper means of distillation and others removes a solvent, an unreacted raw material, etc., a reaction with the above-mentioned carboxylic acid can be presented as it is, but if the obtained reaction generation liquid is a request, means in ordinary use, such as distillation, crystallization, and a chromatography, can also refine it. the product obtained above when it was the compound whose n is a positive integer in a formula (11) and (15) — or (15') what is necessary is just to carry out the count reaction of the need further [moreover,] As reaction temperature in this case, temperature higher than the case of a reaction (17) is needed. Generally, 100 degrees C or more 300 degrees C or less are 150 degrees C or more 250 degrees C or less preferably. The itaconic acid anhydride expressed with the compound expressed with a formula (15) as an exception method according to the following formula (20) as the manufacture approach of a compound (n= 0) expressed with a formula (10) or (11) and a formula (18) is made to add by the Diels-Alder reaction, and it can manufacture also by returning the compound expressed with the generated formula (19).

[0017]

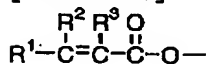
[Formula 8]



[0018] The Diels-Alder reaction in the above-mentioned formula can take the same conditions as the above-mentioned formula (17) indicated. Moreover, you may react by using the above-mentioned formula (15') instead of the above-mentioned formula (15). the intermediate field (19) obtained above in a formula (10) or (11) when n was a positive integer and (15) — or (15') what is necessary is just to carry out a repeat reaction n times [in addition,] Generally 100 degrees C or more 300 degrees C or less of reaction temperature in that case are 150 degrees C or more 250 degrees C or less preferably. As a reducing agent used for the reduction process of a carbonyl group among the reactions shown by the formula (20), it is M.M.Kayser, for example. and P.Morand, Canadian Journal of The metal hydride currently indicated by Chemistry, Vol.56, P.1524 (1978), etc. can be used. For example, what permuted a part of what permuted a part of lithium hydride aluminum and its hydrogen atom by the alcoholate, sodium borohydride, and its hydrogen atom by the alcoholate can be used. It is desirable to perform a reaction in ether system solvents, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran. As for a reducing agent, it is desirable to use it with the amount of stoichiometries or an excessive amount. Lithium hydride aluminum and when [that] using an alcoholate ghost in part, although a reduction reaction can generally be performed at -100 degrees C thru/or 100 degrees C, a sodium borohydride and when [that] using an alcoholate ghost in part, it is desirable [it is desirable to carry out at -78 thru/or -20 degrees C and] to carry out at -20 degrees C thru/or 100 degrees C. After after reaction termination adds an acid and disassembles a reducing agent and its oxidation product, it can acquire the specified substance by an extract and rinsing, and can present a reaction with the above-mentioned carboxylic acid with it. Of course, if it is a request, means in ordinary use, such as distillation, crystallization, and a chromatography, can also refine. In addition, the compound expressed with general formula (1) - (4) concerning this invention is usually obtained as such mixture so that clearly also from

the place mentioned above. Moreover, each compound is [R4-R7 to a ring, and 0019].

[Formula 9]



[0020] It is obtained by the joint direction of a radical as mixture of the various isomers which differ in a configuration. Although these are also mutually separable with crystallization, a chromatography, etc. if it is a request, it usually uses for manufacture of the base resin of a resist ingredient with mixture.

[0021]

[Example] An example explains this invention still more concretely below.

Manufacture of an example 1 bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-6-spiro (2', 4' - dioxo -3'-OKISA) cyclopentane; cyclopentadiene 56.37g (0.853 mols) which newly pyrolyzed and obtained the dicyclopentadiene was dropped at the tetrahydrofuran (250ml) solution of 80.00g (0.714 mols) of itaconic acid anhydride over 2 hours under water cooling. After dropping termination, after agitating at a room temperature for 6 hours, overnight neglect was carried out at the room temperature. the white solid-state obtained after distilling off under reduced pressure of a tetrahydrofuran -- grinding -- normal hexane 200ml -- it was made to suspend in inside, after agitating this suspension at a room temperature for 1 hour, it filtered, and filter residue was washed by the hexane. When the hexane was evaporated under reduced pressure from filter residue, the 80.825g (0.454 mols) bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-spiro (2', 4' - dioxo -3'-OKISA) cyclopentane was obtained. The yield to the itaconic acid anhydride of a raw material was 63.5%.

[0022] Manufacture of a bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-6-spiro (2'- oxo--3'-OKISA) cyclopentane and a bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-6-spiro (3'- oxo--4'-OKISA) cyclopentane; churning child and tetrahydrofuran 80ml was taught to 3 neck flask with a capacity of 500ml which attached the reflux condenser, the thermometer, and 100ml dropping funnel, and it was made to suspend 4.257g (112.5mmol) of sodium borohydrides in this. After cooling this suspension in internal temperature in the flask of 5 degrees C on an ice bath, the tetrahydrofuran (60ml) solution (bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-spiro (2', 4' - dioxo -3'-OKISA) cyclopentane 20.46g (114.8mmol) and methanol 3.612g (112.7mmol)) was dropped over 2 hours from the dropping funnel. In the meantime, reaction temperature was kept at 10 degrees C or less. After dropping termination, when it agitated for 20 minutes and 70ml of 2 convention hydrochloric acids was subsequently carefully added from the dropping funnel at 8 degrees C, the solution of a transparent and colorless bilayer was obtained. The aqueous phase (lower layer) was isolated preparatively, and it condensed to about 50ml under reduced pressure, and extracted once with 50ml toluene. On the other hand, the tetrahydrofuran phase (upper layer) distilled off the solvent under reduced pressure. After adding the toluene extract (toluene 150ml and 50ml which carried out extract processing and obtained the aqueous phase previously) to residue and agitating for 30 minutes, the insoluble white solid-state was carried out the ** exception, and it considered as the transparent and colorless toluene solution. The 50ml saturation sodium hydrogencarbonate washed each 4 times, and, subsequently 50ml pure water washed each 4 times. After drying on sulfuric anhydride magnesium, the solvent was distilled off, and when vacuum distillation (130 degrees C / 5mmHg) of the residue was carried out, the 12.714g (77.43mmol) transparent and colorless liquid was obtained. The yield it turned out to be that this thing is the mixture of a bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-spiro (2'- oxo--3'-OKISA) cyclopentane and a bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-6-spiro (3'- oxo--4'-OKISA) cyclopentane as a result of 1 H-NMR analysis was 67.4%.

[0023] A bicyclo [2.2.1] heptane-6-spiro (2'- oxo--3'-OKISA) cyclopentane-2-IRUMETA chestnut rate, A bicyclo [2.2.1] heptane-6-spiro (2'- oxo--3'-OKISA) cyclopentane-3-IRUMETA chestnut rate, Bicyclo [2.2.1] heptane-6-spiro Manufacture of a cyclopentane-2-IRUMETA chestnut rate and bicyclo [2.2.1] heptane-6-spiro (3'- oxo--4'-OKISA) cyclopentane-3-IRUMETA chestnut rate mixture; (3'- oxo--4'-OKISA) In 100ml eggplant mold flask 12.15g of mixture of the bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-spiro (2'- oxo--3'-OKISA) cyclopentane obtained above and a bicyclo [2.2.1] heptane-2-en-6-spiro (3'- oxo--4'-OKISA) cyclopentane (74.0mmol), 25.50g [of methacrylic acids] (296.2mmol), and 4-methoxyphenol 14.6mg was mixed, and it considered as the homogeneity solution. It held at 120 degrees C on the oil bath for 2 hours, having added 1.943g (18.8mmol) of concentrated sulfuric acid 95%, and agitating to this. After cooling reaction mixture to a room temperature, the water solution (20ml) of 2.02g of sodium carbonates (19.06mmol) was added, and the sulfuric acid was neutralized. Stratification separation was put and carried out after adding and agitating toluene 20ml. The aqueous phase was separated, the oil phase was processed by 70 degrees C / 10mmHg for 1 hour, and toluene and a methacrylic acid were distilled off. The 20ml saturation sodium-hydrogencarbonate water solution washed each 4 times, and 10m pure water washed each 4 times further. After drying in a sulfuric anhydride magnesium top, toluene 30ml and the silica gel for chromatography were added, and it considered as suspension. This was agitated at the room temperature for 1 hour, silica gel was carried out the ** exception, this was washed with toluene, and filtrate and a penetrant remover were doubled. the place which distilled off the solvent from now on -- the oily yellow of 15.60g -- the transparent product was obtained. When this product was left in the room temperature, most crystallized it. When it developed with capillary gas chromatography, it turned out that it

consists of a compound in which at least eight sorts of similar holding times are shown. Yield was 84.2%. An analysis result is shown below.

[0024] (1) Elemental-analysis actual measurement : C and 67.31%;H, 7.23%

Calculated value: C and 67.18%;H, 7.25%

(2) Infrared-spectrum 1770cm⁻¹(lactone CO);1710cm⁻¹ (methacrylate CO)

(3) 1 H-NMR (CDCl₃, deltappm) attribution is referring to the formula (21).

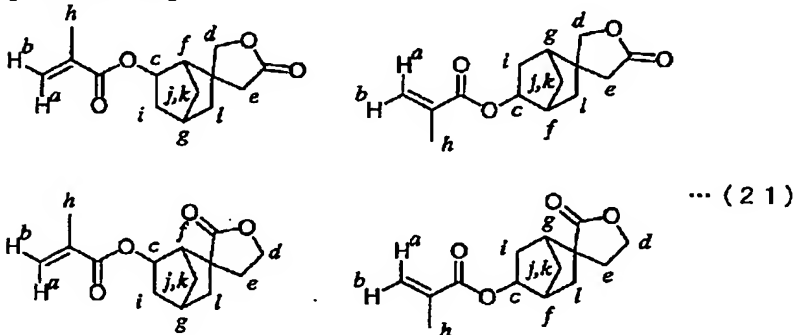
6.09-6.08(1H,a);5.56-5.55(1H,b);4.87-4.67(1H,c);4.30-4.00(2H,d);2.61-2.36(2H,e);2.20-2.19(1H,f);2.14-1.96(1H,g);1.93(3H,h);1.82-1.66(2H,i);1.57-1.47(2H,j,k);1.43-1.23(2H,l).

(4) 13 C-NMR (CDCl₃, deltappm) attribution is referring to the formula (22).

176.6,176.5(a);167.2,167.1(b);136.6,136.3(c);126.0-125.2(d);80.3(e);76.1,76.0(f);46.2-33.9(g-m);18.5,18.4(n).

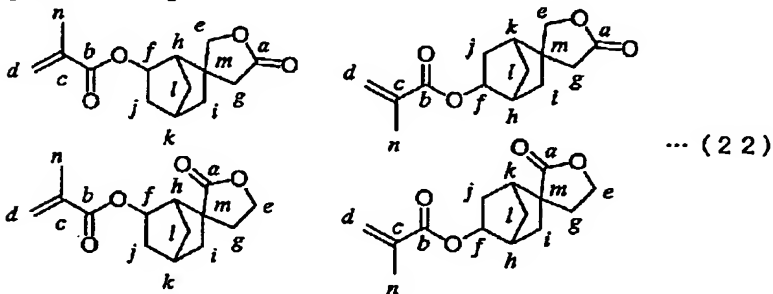
[0025]

[Formula 10]



[0026]

[Formula 11]



Example 2 tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, Manufacture of a 7] dodeca-9-en-4-spiro (2'4 [or]'-oxo--3'-OKISA) cyclopentane; Bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2-spiro (2', 4' - dioxo -3'-OKISA) cyclopentane 57.5g (350mmol), After it taught dicyclopentadiene 23.1g (175mmol) and toluene 30ml to 200ml autoclave of induction churning types and nitrogen gas permuted the inside of a system, the temperature up was carried out to 220 degrees C, and it reacted at this temperature for 3 hours. It distilled by having taken out reaction mixture after cooling, and 19.60g of 165-172 degrees C (0.3mmHg) fractions was obtained. This and a methanol 19.6g (81.0mmol) tetrahydrofuran (50ml) solution were dropped at the inside which cooled the tetrahydrofuran (100ml) suspension of 3.06g of sodium borohydrides (81.0mmol) in internal temperature in the flask of 5 degrees C on the ice bath. It agitated at the room temperature after dropping termination for 1 hour, and, subsequently 80ml of 1 convention hydrochloric acids was added. After condensing this solution under reduced pressure, it extracted by toluene 100ml. The 20ml 5-% of the weight sodium hydrogencarbonate washed each 3 times, and, subsequently 20ml pure water washed each 3 times. After drying with sulfuric anhydride magnesium, the solvent was distilled off, and 7.42g of 154-155 degrees C (0.5mmHg) fractions was obtained by distillation. the result of mass analysis -- [M+] -- 244 -- it is -- tetracyclo [-- 6. -- it turned out that they are 2.1.13, 6.02, and a 7] dodeca-9-en-4-spiro (2'4 [or]'-oxo--3'-OKISA) cyclopentane.

Tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodecane-4-spiro (2'4 [or]'-oxo--3'-OKISA) cyclopentane-9-IRU Manufacture of acrylate: 7.70g [of acrylic acids] (107mmol), 0.540g [of 95 % of the weight sulfuric acids], and toluene 7ml and 4-methoxyphenol 3mg were put into the 100ml 3 Thu openings flask, and it heated at 90 degrees C. the inside of this -- tetracyclo [-- 6. -- 2. -- after the toluene 3ml solution (1.13, 6.02, and 7] dodeca-9-en-4-spiro (2'4 [or]'-oxo--3'-OKISA) cyclopentane 3.10g (13.5mmol)) was dropped, it heated at 90 degrees C for 3 hours. After cooling, after adding reaction mixture to 10ml of water, it extracted by toluene 20ml. The sodium water solution washed the toluene layer each 3 times 5 10ml% of the weight, and, subsequently 5ml pure water washed each 3 times. When the solvent was distilled off after drying with sulfuric anhydride magnesium, the viscous liquid with a yellow of 3.70g was obtained. the result of mass analysis to [M+] -- 302 -- it is -- tetracyclo [-- 6. -- 2.1.13, 6.02, and 7] dodecane-4-spiro (2'4 [or]'-oxo--3'-OKISA) cyclopentane-9-IRU It was checked that it is

acrylate.

[0027]

[Effect of the Invention] Since the resist ingredient which uses as base resin the polymerization object obtained by carrying out the polymerization of the compound concerning this invention induces a high energy line and is excellent in sensibility, definition, and etching resistance, it is useful to micro processing by the electron ray or far ultraviolet rays. Especially, since absorption on the exposure wavelength of an ArF excimer laser and a KrF excimer laser is small, it is detailed and, moreover, a perpendicular pattern can be easily formed to a substrate.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-113174
(P2003-113174A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 7 D 307/94		C 0 7 D 307/94	2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/26		C 0 8 F 20/26	4 C 0 3 7
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	4 J 1 0 0
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-214989(P2002-214989)
(22) 出願日 平成14年7月24日 (2002.7.24)
(31) 優先権主張番号 特願2001-228844(P2001-228844)
(32) 優先日 平成13年7月30日 (2001.7.30)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 大籠 祐二
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内
(72) 発明者 高橋 裕子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内
(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

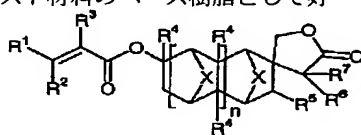
(54) 【発明の名称】 ラクトン構造を有する多環式化合物

(57) 【要約】

【課題】 エキシマレーザー光を光源とするフォトリソグラフィに用いるレジスト材料のベース樹脂として好

適な重合体を与える単量体を提供する。

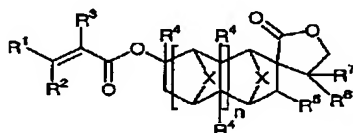
【解決手段】 下記式 (1) ~ (4) で表されるラクトン構造を有する多環式化合物。



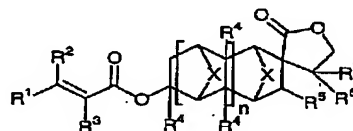
式 (1)



式 (2)



式 (3)



式 (4)

(式中、R¹~R⁷は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す。Xは炭素数1ないし8のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくはエチレン

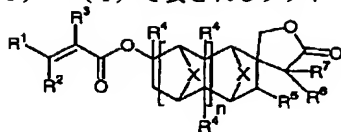
基、酸素原子又は硫黄原子を示す。nは0又は正の整数である。)

1

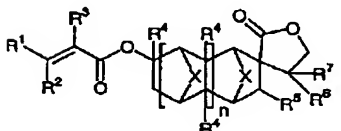
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)～(4)で表されるラクト



式(1)



式(3)

(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す。Xは炭素数1ないし8のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくはエチレン基、酸素原子又は硫黄原子を示す。nは0又は正の整数である。)

【請求項2】 nが0、1、2又は3であることを特徴とする請求項1記載のラクトン構造を有する多環式化合物。

【請求項3】 R^1 ないし R^7 のいずれかがアルキル基である場合に、そのアルキル基の炭素数が1～8であることを特徴とする請求項1又は2に記載のラクトン構造を有する多環式化合物。

【請求項4】 Xがメチレン基であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のラクトン構造を有する多環式化合物。

【請求項5】 R^1 及び R^2 が水素原子であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のラクトン構造を有する多環式化合物。

【請求項6】 R^1 、 R^2 及び R^4 ないし R^7 がいずれも水素原子であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であり、Xがメチレン基であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のラクトン構造を有する多環式化合物。

【請求項7】 R^1 、 R^2 及び R^5 ないし R^7 がいずれも水素原子であり、 R^3 が水素原子又はメチル基であり、 R^4 がメチル基又はエチル基であり、Xがメチレン基であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のラクトン構造を有する多環式化合物。

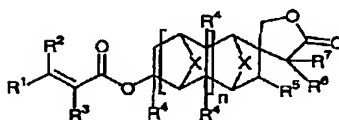
【発明の詳細な説明】

【0001】

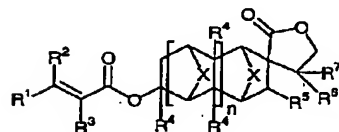
【発明の属する技術分野】本発明はエチレン性不飽和結合とラクトン構造とを有する新規な多環式化合物に関するものである。本発明に係る化合物を、単独で重合させるか又は他のエチレン性不飽和結合を有する化合物と共

ン構造を有する多環式化合物。

【化1】



式(2)



式(4)

重合させて得られる重合物は、超LSI製造用のレジスト材料のベース樹脂として好適である。

【0002】

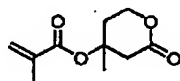
【従来の技術】近年、LSIはますます高集積化が進んでおり、パターンルールの新なる微細化が求められている。この要求に適合する次世代の微細加工技術として期待されているのが、遠紫外線リソグラフィーである。なかでもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源とするフォトリソグラフィーは、0.3 μ m以下の超微細加工に不可欠な技術として、その実現が切望されている。エキシマレーザー光、特に波長193nmのArFエキシマレーザー光に対して、高い透過性を発揮するレジスト材料のベース樹脂としては、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体、及びノルボルネン-無水マレイン酸共重合体などの脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物が検討されている。ベース樹脂には種々の特性が要求されるが、エッチング耐性及び基板密着性も重要な特性として挙げられている。従来は、性質の異なる複数種の単体を共重合させることにより、これらの要求を満足させようとしていた。例えば、特開平11-212265号公報には、エッチング耐性を付与する成分としてのアダマンチル、トリシクロデシル、ノルボルニル等の多環式炭化水素基を懸垂基として有する単体と、基板密着性を付与する成分としての水酸基やカルボキシル基などの極性基を懸垂基として有する単体とを共重合させることが記載されている。しかし極端に疎水性の大きいエッチング耐性付与単体と、極端に親水性の大きい基板密着性付与単体とを均一に共重合させるのは困難であり、単一重合体や意図せぬブロック共重合体などが副生する。このような副生物を含む重合体をレジスト材料のベース樹脂として用いると、膜内層分離による不均一な溶解、高疎水性部位の剥がれによるパターン倒壊、高親水性部位への無秩序な現像液の浸透による膨潤などが起り、レジストの解像性は極めて低いものとなる。

【0003】疎水性単量体と親水性単量体とを共重合させるに伴うこのような問題を回避するものとして、ベース樹脂の原料の単量体として疎水性部位と極性基とを同一分子内に有するものを用いることが検討されている。そしてこのような要求を満たす単量体がいくつも提案されている。例えばR. Dammel et. al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 12, P433 (1999) には、下記式

(5) で表される化合物が提案されている。

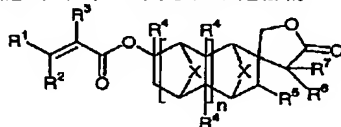
【0004】

【化2】

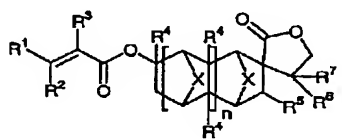


式(5)

【0005】また、特開平10-274852号公報には下記式(6)で表される化合物が、特開2000-159758号公報には下記式(7)で表される化合物



式(1)



式(3)

(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す。Xは炭素数1ないし8のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基もしくはエチレン基、酸素原子又は硫黄原子を示す。nは0又は正の整数である。)

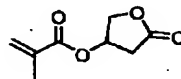
【0009】

【発明の実施の形態】(ラクトン構造を有する多環式化合物)一般式(1)～(4)において、 $R^1 \sim R^7$ のいずれかがアルキル基を表す場合には、その炭素数は通常1ないし20、好ましくは1ないし8、より好ましくは1ないし4、更に好ましくは1ないし2である。アルキル基は直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。そのいくつかを例示すると、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、及びメチルシクロヘキシル基などが挙げられる。ここで、一般式(1)～(4)で表される化合物の分子量としては、通常、600以下、好ましくは500以下、特に好ましくは40

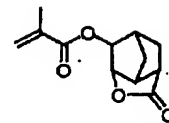
が、それぞれ提案されている。

【0006】

【化3】



式(6)



式(7)

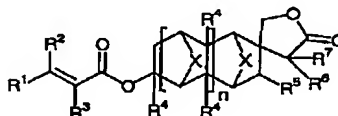
【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】これらの化合物はいずれもエッチング耐性と基板密着性に優れた重合体を与えるが、更にエッチング耐性に優れた重合体を与える単量体が求められている。従って本発明はこのような単量体を提供しようとするものである。

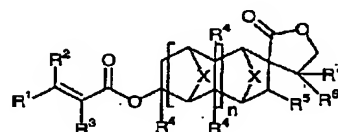
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る単量体は、下記式(1)～(4)で表されるラクトン構造を有する多環式化合物である。

【化4】



式(2)



式(4)

0以下である。このうち、 R^1 及び R^2 は共に水素原子であるのが特に好ましい。 R^3 は水素原子又はメチル基であるのが特に好ましい。 R^4 は水素原子、メチル基又はエチル基であるのが特に好ましい。 R^5 ないし R^7 はいずれも水素原子であるのが特に好ましい。nは0又は正の整数であるが、工業的な利用を前提とするならば、0、1、2、又は3であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。また、nが正の整数である場合には、一般式(1)～(4)中の R^4 は複数個存在することになるが、この複数個の R^4 はそれぞれ同一でも異なっていてよい。

【0010】一般に或る単量体から得られる樹脂のエッチング耐性は、単量体を構成する炭素、酸素及び水素の原子数間の関係に依存することが知られており、経験的に下記の式(8)及び式(9)で算出される数値がいずれも小さいほど、エッチング耐性が良好であることが知られている。

【0011】

【数1】

$P1 = (\text{分子を構成する炭素原子及び酸素原子の数の和}) / \text{炭素原子の数} \cdots (8)$

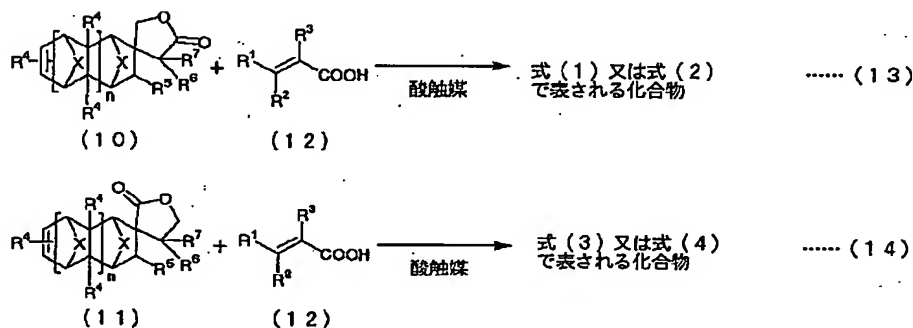
$P2 = (\text{分子を構成する炭素原子及び水素原子の数の和}) / \text{炭素原子の数} \cdots (9)$

【0012】本発明のラクトン構造を有する多環式化合物は、P1の値が1.1～1.4であり、P2の値が2.1～2.4である。例えば、前記の式(5)ないし式(7)で表される化合物と、本発明に係る化合物のうちの代表的なものの一つである、nが0でありR¹、R²及びR⁴ないしR⁷がいずれも水素原子で、R³がメチル基であり、かつXがメチレン基である化合物とのP1及びP2は次の通りである。

【表1】

	P1	P2
本発明の化合物	1.25	2.38
式(5)の化合物	1.40	2.40
式(6)の化合物	1.50	2.25
式(7)の化合物	1.33	2.17

20



【0014】酸触媒としては、例えば特開平3-10625号公報に開示されている活性白土、特開昭63-8355号公報に開示されている硫酸、A. Heidemet. al., Journal of Catalysis, Vol. 181, P. 217 (1999)に開示されているイオン交換樹脂、J-M. N. Mebah et. al., New Journal of Chemistry, Vol. 17, P. 835 (1993)に開示されているポリリン酸などを用いればよい。なかでも硫酸を用いるのが好ましい。反応は一般式(10)又は(11)で表される化合物に対して、一般式(12)のカルボン酸を1ないし10倍モル用い、かつ硫酸などの酸触媒を0.05ないし0.5モル倍存在させて行うのが好ましい。反応は無溶媒でも行ない得る

本発明に係る化合物はP1及びP2がいずれも小さく、式(5)～(7)の化合物と同等、ないしはより優れたエッチング耐性を有する樹脂を与えるものである。

(ラクトン構造を有する多環式化合物の製造方法)本発明に係る式(1)～(4)で表される化合物は、下記式(13)又は(14)に従って、一般式(10)又は(11)で表される化合物の二重結合に対するカルボン酸類の付加反応として公知の方法により製造できる。

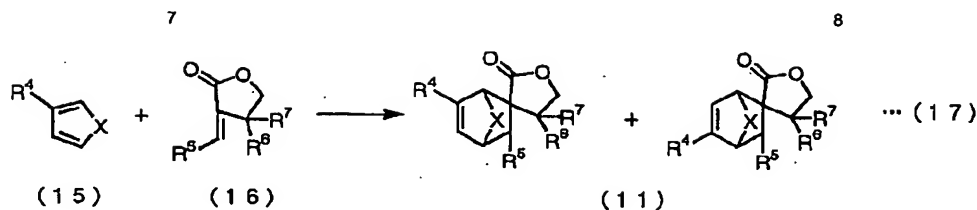
【0013】

【化5】

が、所望ならばトルエンなどの炭化水素系溶媒やジオキサンなどのエーテル系溶媒を使用することもできる。反応は室温ないし200℃、特に50ないし150℃で行うのが好ましい。反応終了後は酸触媒を中和して除去したのち、蒸留、晶析、クロマトグラフィーなど常用の手段で目的物を単離、精製することができる。ここで、上記式(11)で表される化合物(n=0)は、下記式(17)に従って、一般式(15)で表される環状ジエン化合物と一般式(16)で表されるメチレンラクトン類とを、Diels-Alder反応により付加させることにより製造できる。

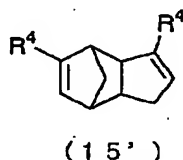
【0015】

【化6】



【0016】この反応は、式(15)で表される化合物と式(16)で表される化合物とを等モル比で混合し、攪拌することによって室温以下でも容易に進行させることができる。また、一般式(15)で表される環状ジエン化合物がシクロペンタジエン類の場合には、下記式(15')で表される化合物の熱分解によって、反応系中で(15)を発生させ、そのまま式(16)で表される化合物と反応させることも可能である。この場合、反応温度は(15')が(15)へ熱分解することのできる温度以上、具体的には150℃以上の温度条件下で実施する必要がある。

【化7】

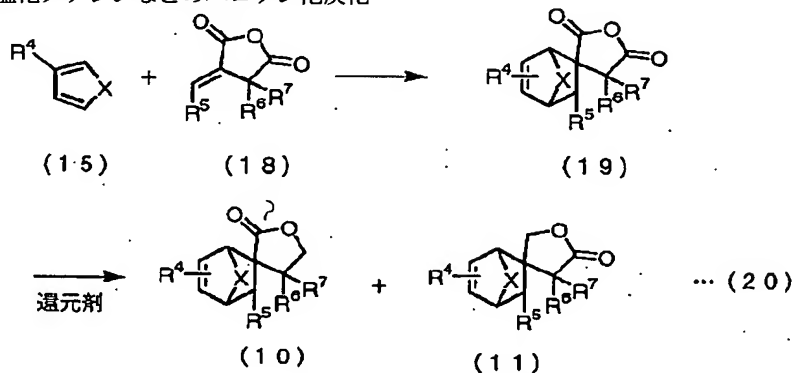


式(15)で表される化合物と式(16)で表される化合物とのDiels-Alder反応において、反応が激しく進行したり、原料または生成物が固体の場合には、トルエンなどの炭化水素系溶媒、エーテルなどの含酸素系溶媒、または塩化メチレンなどのハロゲン化炭化

水素系溶媒などを用いるのが好ましい。反応の進行が緩慢な場合には、加熱したり、触媒量の三フッ化ホウ素などのルイス酸を加えたりすることにより、反応を促進させることができる。得られた反応生成液は、溶媒や未反応原料などを蒸留その他の適宜の手段で除去したのち、そのまま前述のカルボン酸との反応に供することができるが、所望ならば蒸留、晶析、クロマトグラフィーなど常用の手段で精製することもできる。また、式(11)においてnが正の整数である化合物の場合は、上記で得られた生成物と(15)または(15')とをさらに必要回数反応させればよい。この場合の反応温度としては、反応(17)の場合よりも高い温度が必要となる。一般的には100℃以上300℃以下、好ましくは150℃以上250℃以下である。式(10)又は(11)で表される化合物(n=0)の製造方法としては、別法として、下記式(20)に従って、式(15)で表される化合物と式(18)で表される無水イタコン酸類とをDiels-Alder反応により付加させ、生成した式(19)で表される化合物を還元することによっても製造できる。

【0017】

【化8】



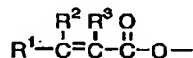
【0018】上記式中のDiels-Alder反応は、上記式(17)で記載したのと同様の条件を取ることができる。また、上記式(15)の代わりに上記式(15')を用いて、反応を行ってもよい。加えて、式(10)又は(11)において、nが正の整数の場合は、上記で得られた中間体(19)と(15)または(15')とをn回繰り返し反応させればよい。その際の反応温度は一般的には100℃以上300℃以下、好ましくは150℃以上250℃以下である。式(20)で示される反応のうちカルボニル基の還元工程に用いら

れる還元剤としては、例えばM. M. Kayser and P. Morand, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 56, P. 1524 (1978)などに開示されている金属水素化物を用いることができる。例えば水素化リチウムアルミニウムやその水素原子の一部をアルコールで置換したものや、水素化ホウ素ナトリウムやその水素原子の一部をアルコールで置換したものをを用いることができる。反応はエチルエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒中で行うのが好ましい。還元剤は化学量

論量ないしは過剰量で使用するのが好ましい。還元反応は一般に -100°C ないし 100°C で行ない得るが、水素化リチウムアルミニウムやその一部アルコール化物を用いる場合には -78°C ないし -20°C で行うのが好ましく、また水素化ホウ素ナトリウムやその一部アルコール化物を用いる場合には -20°C ないし 100°C で行うのが好ましい。反応終了後は、酸を加えて還元剤やその酸化生成物を分解したのち、抽出及び水洗により目的物を取得し、前述のカルボン酸との反応に供することができる。勿論、所望ならば蒸留、晶析、クロマトグラフィーなど常用の手段により精製を行うこともできる。なお、上述したところからも明らかなように、本発明に係る一般式(1)～(4)で表される化合物は、通常はこれらの混合物として得られる。またそれぞれの化合物は、環に対する $\text{R}^4\sim\text{R}^7$ 及び

【0019】

【化9】



【0020】基の結合方向により、立体配置を異にする種々の異性体の混合物として得られる。所望ならば晶析やクロマトグラフィーなどによりこれらを相互に分離することもできるが、通常は混合物のままでレジスト材料のベース樹脂の製造に用いる。

【0021】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(2',4'-ジオキソ-3'-オキサ)シクロペンタンの製造;無水イタコン酸80.00g(0.714mol)のテトラヒドロフラン(250ml)溶液に、水冷下、新たにジシクロペンタジエンを熱分解して得たシクロペンタジエン56.37g(0.853mol)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌したのち、室温で一夜放置した。テトラヒドロフランを減圧下で留去後、得られた白色固体を粉碎し、ノルマルヘキサン200ml中に懸濁させ、この懸濁液を1時間室温で攪拌したのち濾過し、濾液をヘキサンで洗浄した。濾液から減圧下でヘキサンを蒸発させたところ、80.825g(0.454mol)のビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(2',4'-ジオキソ-3'-オキサ)シクロペンタンが得られた。原料の無水イタコン酸に対する収率は63.5%であった。

【0022】ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(2'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタンとビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(3'-オキソ-4'-オキサ)シクロペンタンの製造;逆流冷却器、温度計及び100ml滴下

ロートを付した容量500mlの3頸フラスコに、攪拌子及びテトラヒドロフラン80mlを仕込み、これに水素化ホウ素ナトリウム4.257g(112.5mmol)を懸濁させた。この懸濁液を氷浴上でフラスコ内温 5°C に冷却した後、滴下ロートよりビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(2',4'-ジオキソ-3'-オキサ)シクロペンタン20.46g(114.8mmol)、およびメタノール3.612g(112.7mmol)のテトラヒドロフラン(60ml)溶液を、2時間かけて滴下した。この間、反応温度は 10°C 以下に保った。滴下終了後、 8°C で20分間攪拌し、次いで滴下ロートより2規定塩酸70mlを注意深く加えたところ、無色透明な二層の溶液が得られた。水相(下層)を分取し、減圧下に約50mlまで濃縮して、50mlのトルエンで1回抽出した。一方、テトラヒドロフラン相(上層)は溶媒を減圧下に留去した。残渣にトルエン150mlおよび先に水相を抽出処理して得た50mlのトルエン抽出液を加え、30分間攪拌したのち、不溶の白色固体を濾別して無色透明なトルエン溶液とした。各50mlの飽和炭酸水素ナトリウムで4回洗浄し、次いで各50mlの純水で4回洗浄した。無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、溶媒を留去し、残留物を減圧蒸留($130^{\circ}\text{C}/5\text{mmHg}$)したところ12.714g(77.43mmol)の無色透明の液体が得られた。このものは $^1\text{H-NMR}$ 分析の結果、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(2'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタンとビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(3'-オキソ-4'-オキサ)シクロペンタンの混合物であることがわかった、収率は67.4%であった。

【0023】ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-6-ースピロ(2'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタン-2-イルメタクリレート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-6-ースピロ(2'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタン-3-イルメタクリレート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-6-ースピロ(3'-オキソ-4'-オキサ)シクロペンタン-2-イルメタクリレートおよびビスクロ[2.2.1]ヘプタン-6-ースピロ(3'-オキソ-4'-オキサ)シクロペンタン-3-イルメタクリレート混合物の製造;100mlナス型フラスコ中で、上記で得られたビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(2'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタンとビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-エン-6-ースピロ(3'-オキソ-4'-オキサ)シクロペンタンの混合物12.15g(74.0mmol)、メタクリル酸25.50g(296.2mmol)、及び4-メトキシフェノール14.6mgを混合し均一溶液とした。これに95%濃硫酸1.943g(18.8mmol)を加え、攪拌しながら油浴上で 120°C で2時間保持した。反応液を室温に冷却した後、

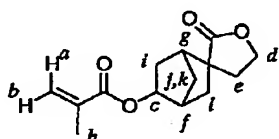
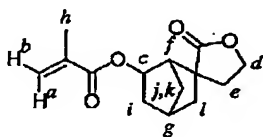
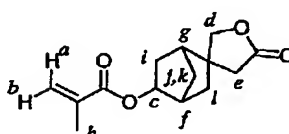
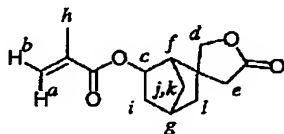
炭酸ナトリウム2.02g(19.06mmol)の水溶液(20ml)を加え、硫酸を中和した。トルエン20mlを加え、攪拌したのち静置して成層分離させた。水相を分離し、油相を70℃/10mmHgで1時間処理し、トルエン及びメタクリル酸を留去した。各20mlの飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で4回洗浄し、さらに各10mlの純水で4回洗浄した。無水硫酸マグネシウム上で乾燥の後、トルエン30mlとクロマト用シリカゲルを加えて懸濁液とした。これを室温で1時間攪拌し、シリカゲルを濾別し、これをトルエンで洗浄して、濾液と洗浄液を合わせた。これから溶媒を留去したところ15.60gの油状黄色透明な生成物を得た。この生成物は室温に放置すると大半が結晶化した。キャピラリーガスクロマトグラフィーによって展開すると、少なくとも8種の類似保持時間を示す化合物からなることがわかった。収率は84.2%であった。以下に分析結果を示す。

【0024】(1) 元素分析

実測値：C, 67.31%; H, 7.23%.

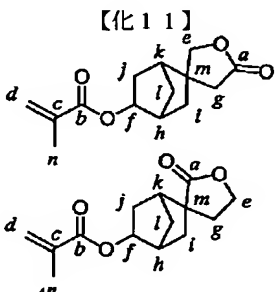
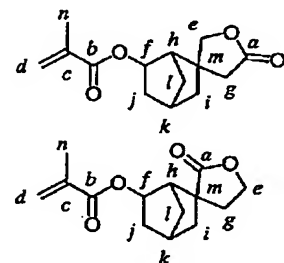
計算値：C, 67.18%; H, 7.25%.

(2) 赤外スペクトル



... (21)

【0026】



... (22)

実施例2

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-スピロ(2'-または4'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタンの製造; ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-スピロ(2', 4'-ジオキソ-3'-オキサ)シクロペンタン57.5g(350mmol)、ジシクロペンタジエン23.1g(175mmol)とトルエン30mlを誘導攪拌式200mlオートクレープに仕込み、系内を窒素ガスで置換した

1770cm⁻¹(ラクトンCO); 1710cm⁻¹(メタクリレートCO).

(3) ¹H-NMR(CDC1₃, δ ppm) 帰属は式(21)参照.

6.09-6.08(1H, a); 5.56-5.55(1H, b); 4.87-4.67(1H, c); 4.30-4.00(2H, d); 2.61-2.36(2H, e); 2.20-2.19(1H, f); 2.14-1.96(1H, g); 1.93(3H, h); 1.82-1.66(2H, i); 1.57-1.47(2H, j, k); 1.43-1.23(2H, l).

(4) ¹³C-NMR(CDC1₃, δ ppm) 帰属は式(22)参照.

176.6, 176.5(a); 167.2, 167.1(b); 136.6, 136.3(c); 126.0-125.2(d); 80.3(e); 76.1, 76.0(f); 46.2-33.9(g-m); 18.5, 18.4(n).

【0025】

20 【化10】

後、220℃に昇温し、この温度で3時間反応した。冷却後、反応液を取り出して蒸留を行い、165~172℃(0.3mmHg)の留分を19.60g得た。これ及びメタノール19.6g(81.0mmol)のテトラヒドロフラン(50ml)溶液を、水素化ホウ素ナトリウム3.06g(81.0mmol)のテトラヒドロフラン(100ml)懸濁液を氷浴上でフラスコ内温5℃に冷却した中に滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌し、次いで1規定塩酸80mlを加えた。この溶液

を減圧下で濃縮した後、トルエン100mlで抽出した。各20mlの5重量%炭酸水素ナトリウムで3回洗浄し、次いで各20mlの純水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後溶媒を留去し、蒸留で154～155℃(0.5mmHg)の留分7.42gが得られた。質量分析の結果、 $[M^+]$ が244であり、テトラシクロ[6.2.1.^{13.6}.^{02.7}]ドデカ-9-エン-4-スピロ(2'-または4'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタンであることがわかった。

テトラシクロ[6.2.1.^{13.6}.^{02.7}]ドデカ-4-スピロ(2'-または4'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタン-9-イル アクリレート¹⁰の製造: アクリル酸7.70g(107mmol)、95重量%硫酸0.540g、トルエン7ml及び4-メトキシフェノール3mgを100mlの三口フラスコにいれ、90℃に加熱した。この中にテトラシクロ[6.2.1.^{13.6}.^{02.7}]ドデカ-9-エン-4-スピロ(2'-または4'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタン3.10g(13.5mmol)のトルエン3ml溶液を滴下

した後、90℃で3時間加熱した。冷却後、反応液を水10mlに加えた後、トルエン20mlで抽出した。トルエン層を各10mlの5重量%ナトリウム水溶液で3回洗浄し、次いで各5mlの純水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後溶媒を留去したところ、3.70gの黄色の粘性液体が得られた。質量分析の結果から $[M^+]$ が302であり、テトラシクロ[6.2.1.^{13.6}.^{02.7}]ドデカ-4-スピロ(2'-または4'-オキソ-3'-オキサ)シクロペンタン-9-イル アクリレートであることが確認された。

【0027】

【発明の効果】本発明に係る化合物を重合して得られる重合物をベース樹脂とするレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性及びエッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細で、しかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 内藤 威敏
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA09 AA14 AB16 AC04 AC06
AC08 AD01 AD03 CB14 CB41
4C037 WA01
4J100 AL08P BA11P BC07P BC08P
BC53P BC83P JA38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.